

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-302527

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

C08K 3/36

C08K 5/14

C08L 27/12

C08L 27/16

C08L 27/18

C08L 27/20

H01L 21/302

(21)Application number : 05-116398

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 19.04.1993

(72)Inventor : IWATA SETSUO

**(54) SEAL FOR SEMICONDUCTOR MANUFACTURING EQUIPMENT****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a heat-resisting and low gas-permeable seal for semiconductor manufacturing equipment which does not raise dust even if irradiated with a plasma under oxygen and CF<sub>4</sub> atmospheres, etc.

**CONSTITUTION:** The title seal for semiconductor manufacturing equipment is made out of a formation composed of 1-50 pts.wt. of silica and 1-10 pts.wt. of an organic peroxide against 100 pts.wt. of fluorine elastomer, and is characterized by being void-free and content restrictions to less than 1 pt.wt. of metal elements and less than 1 pt.wt. of carbon black against 100 pts.wt. of a seal for semiconductor manufacturing equipment.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2858198

[Date of registration] 04.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2858198号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月17日

(24) 登録日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
 H 0 1 L 21/205  
 C 0 8 K 3/36  
 5/14  
 C 0 8 L 27/12  
 27/16

F I  
 H 0 1 L 21/205  
 C 0 8 K 3/36  
 5/14  
 C 0 8 L 27/12  
 27/16

請求項の数 4 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-116398  
 (22) 出願日 平成 5 年(1993) 4 月19日  
 (65) 公開番号 特開平6-302527  
 (43) 公開日 平成 6 年(1994)10月28日  
 審査請求日 平成 8 年(1996)12月18日

(73) 特許権者 000003263  
 三菱電線工業株式会社  
 兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地  
 (72) 発明者 岩田設男  
 和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線  
 工業株式会社 箕島製作所内

審査官 長谷山 健

(56) 参考文献 特開 昭62-27485 (J P, A)  
 特開 昭48-54347 (J P, A)  
 実開 昭62-166239 (J P, U)  
 実開 昭62-177969 (J P, U)

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, D B 名)  
 H01L 21/205  
 H01L 21/3065

(54) 【発明の名称】 半導体製造装置用シール

## (57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ふっ素系エラストマー 100 重量部に対して、シリカ 1～50 重量部、有機過酸化物 1～10 重量部からなる組成物からなる半導体製造装置用シールであって、かつ、該半導体製造装置用シール 100 重量部に対して、金属元素を 1 重量部以下、及び、カーボンブラックを 1 重量部以下にせしめ、かつ、該半導体製造装置用シールがボイドフリーであることを特徴とする半導体製造装置用シール。

【請求項 2】 上記ふっ素系エラストマーがテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリド共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体の少なくとも 1 種または 2 種以上である特許請求の範囲第 1 項記

載の半導体製造装置用シール。

【請求項 3】 上記ふっ素系エラストマー 100 重量部に対して、架橋助剤を 0.1～10 重量部更に含有せしめてなる特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の半導体製造装置用シール。

【請求項 4】 上記シリカが乾式シリカである特許請求の範囲第 1 項乃至第 3 項記載の半導体製造装置用シール。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体製造装置用シールに関する。

【0002】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】 半導体製造装置用シールは、半導体の基板であるシリコンウエ

ハー等の表面にエッチング、あるいは、薄膜を形成させる等の処理をするための加工室等に用いられるシールとして適用され、該シールには、耐熱性、低ガス透過性の他、該シールから塵が生じないこと（低発塵性）が要求されている。

【0003】従来の半導体製造装置用シールに用いられているエラストマーとしては、ふっ素系エラストマー、シリコン系エラストマーがある。ふっ素系エラストマーは、通常、ポリオール架橋剤やアミン架橋剤が配合され、さらに、これらの架橋剤の他に、架橋促進のためにMg、Pb等の重金属を含む受酸剤が配合される。また、通常、圧縮永久歪み性向上のために、補強材としてカーボンブラック、酸化亜鉛等が配合されている。

【0004】かかるシールは、シリコンウエハーへのエッチング処理時等には、酸素やCF<sub>4</sub>雰囲気下等でプラズマ照射されるので、換言すると、酸素やハロゲン等のガスが励起された状態にさらされるため、劣化しやすく、その表面が劣化して脆くなり、該半導体製造装置用シールが飛散し、シリコンウエハー上に付着する等、微細な異物付着をも極端に嫌う半導体にとっては、上記シールは好ましいものとはいえなかった。また、発泡ふっ素ゴムシール用組成物として特開平4-323233があるが、ガス透過性が大きく、また、圧縮永久歪み特性が劣るため密封効果が十分でないので、真空状態でプラズマ照射するときには使用できなかった。また、シリコンエラストマーは、ガス透過量が大きいため真空状態でプラズマ照射するときには使用できないという問題があった。

【0005】本発明の目的は、耐熱性、低ガス透過性、及び、酸素やCF<sub>4</sub>雰囲気下等でプラズマ照射されても安定性を有し、発塵しない半導体製造装置用シールを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ふっ素系エラストマー100重量部に対して、シリカ1～50重量部、有機過酸化物1～10重量部からなる組成物からなる半導体製造装置用シールであって、かつ、該半導体製造装置用シール100重量部に対して、金属元素を1重量部以下、及び、カーボンブラックを1重量部以下にせしめ、かつ、該半導体製造装置用シールがボイドフリーであることを特徴とする半導体製造装置用シールによって解決される。

【0007】本発明の半導体製造装置用シールが、酸素やCF<sub>4</sub>雰囲気下等でのプラズマ照射に対して、安定性を有する理由についての詳細なメカニズムは不明であるが、おそらく、配合されたシリカによって、プラズマ照射で励起された酸素やCF<sub>4</sub>ガスに対して、本発明で用いられるふっ素系エラストマーが保護されるという遮蔽効果（分子鎖切断の阻止）と、アミン架橋や、ポリオール

架橋のように受酸剤として金属化合物を必要としない有機過酸化物で架橋したことで、金属元素及びカーボンブラックを低減させたこととの相乗効果が有効に作用したためと推測される。

【0008】次に、本発明に使用される材料について記述する。ふっ素系エラストマーとしては、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリド共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体等のシール材料として通常用いられる公知のふっ素系エラストマーを用いることができる。上記ふっ素系エラストマーは少なくとも1種または2種以上を用いる。上記ふっ素系エラストマーは、低発塵性の点から、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体（アルキル基の炭素は5個以下）、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリド共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体が好ましい。

【0009】シリカとしては、公知の湿式シリカ、乾式シリカのどちらも用いることができ、また、両者の併用系でもよいが、湿式シリカは水分を含んでいるために、乾式シリカの方が好ましく、特に、半導体製造装置の加工室内を真空状態にして使用する半導体製造装置用シールには、乾式シリカの方が好ましい。シリカの平均粒子径は、1～50μmの範囲内程度のものを用いればよいが、好ましくは10～40μmの範囲内のものを用いる。市販品のシリカとしては、日本アエルジル株式会社製アエロジルR972、シオノギ製薬社製カープレックスCS-5等が挙げられる。シリカは、ふっ素系エラストマー100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは5～30重量部用いる。シリカの配合量が1重量部未満であると、エラストマーの分解が促進され発塵が生じやすい傾向にある。また、50重量部よりも多いと発塵が生じやすくなる傾向にある。

【0010】有機過酸化物としては、公知ものが使用でき、例えば、ベンゾイルパーオキシド、1,1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(2-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、*n*-ブチル-4,4-ビス-*t*-ブチルパーオキシバレレート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエト、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-*m*-ジ-イソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-*t*-ブチルパーオキシヘキサン等が挙げられる。有機過酸化物は、ふっ素系エラストマー100重量部に対して、有機過酸化物1～10重量部、好ましくは1～5重量部用いる。有機過酸化物1重量部未満であると、十分な架橋がされず発塵が生じやすくな

る。また、10重量部よりも多いと弾性に乏しくなるため、密閉性が悪くなる。

【0011】また、本発明における半導体製造装置用シールに用いる組成物には、良好な密閉性を得るために、架橋助剤を添加することが好ましい。架橋助剤としては、N，N'-m-フェニルジマレイミド、トリアリルシアヌレート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、エチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロントリメタアクリレート等が例示される。好ましい架橋助剤としては、N，N'-m-フェニルジマレイミド、トリアリルシアヌレートである。該架橋助剤の配合量は、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体の少なくとも1種または2種以上の100重量部に対して、架橋助剤0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

【0012】また、本発明における半導体製造装置用シールは、該半導体製造装置用シール100重量部に対して、金属元素を1重量部以下、及び、カーボンブラックを1重量部以下にせしめる必要がある。金属元素が、金属酸化物、有機金属化合物等の状態である場合には、こ

れらの化合物中の金属元素のみの重量に換算して該金属元素の重量を1重量部以下とする。本発明における金属元素とは、常温、常圧で金属的性質を示す通常の金属である。該半導体製造装置用シール100重量部に対して、金属元素、または、カーボンブラックが1重量部よりも多いと発塵が生じやすくなる傾向にある。

【0013】本発明における半導体製造装置用シールは、ボイドフリーでなければならない。該シールにボイドがあると、圧縮永久歪みが劣るため、密封性の問題が生じ、また、ガス透過性にも問題が生じるため、真空状態でプラズマ照射するときには使用できないという問題が生じる。なお、本発明における半導体製造装置用シールは、切断断面を倍率10倍の拡大手段で観察してボイドを検出しなければ「ボイドフリーの状態」として判定してよい。

【0014】本発明における半導体製造装置用シールに用いる組成物は、圧縮成型、押出成型等の公知の方法により成型し、公知の方法にて架橋を施して半導体製造装置用シールとすればよい。

【0015】（実施例1～3）後記表1に示す組成の半導体製造装置用シール用組成物を175℃で10分間、圧縮成型架橋した後、オープン室内で200℃で4時間の2次架橋を行ないOリング（断面径3.5mm、Oリングの内径25mm）を作成した。

【0016】

【表1】

|   | 実 施 例 |     |     | 比 較 例 |     |     |
|---|-------|-----|-----|-------|-----|-----|
|   | 1     | 2   | 3   | 1     | 2   | 3   |
| ポリマー A <sup>(1)</sup>                               | 100   | —   | 100 | —     | —   | 100 |
| ポリマー B <sup>(2)</sup>                               | —     | 100 | —   | —     | —   | —   |
| ポリマー C <sup>(3)</sup>                               | —     | —   | —   | 100   | 100 | —   |
| シリカ (湿式) <sup>(4)</sup>                             | —     | —   | 5   | —     | —   | —   |
| (乾式) <sup>(5)</sup>                                 | 10    | 10  | 10  | —     | 10  | 10  |
| カーボンブラック <sup>(6)</sup>                             | —     | —   | —   | 20    | —   | —   |
| 有機過酸化物 <sup>(7)</sup>                               | 1.5   | 1.5 | 1.5 | —     | —   | —   |
| アミン系架橋剤 <sup>(8)</sup>                              | —     | —   | —   | —     | —   | 3   |
| 架橋助剤 <sup>(9)</sup>                                 | 4     | 4   | 4   | —     | —   | —   |
| 架橋助剤 <sup>(10)</sup>                                | —     | —   | —   | 6     | 6   | —   |
| 受酸剤 <sup>(11)</sup>                                 | —     | —   | —   | 3     | 3   | 10  |
| 酸素プラズマ<br>重量減少量 ( $\times 10^{-4}$ g)               | 6     | 8   | 6   | 13    | 6   | 6   |
| 発塵の有無   | 無     | 無   | 無   | 有     | 有   | 有   |
| CF <sub>4</sub> プラズマ<br>重量変化量 ( $\times 10^{-4}$ g) | 4     | 6   | 4   | 5     | 4   | 4   |
| 発塵の有無   | 無     | 無   | 無   | 有     | 有   | 有   |
| ボイド有無   | 無     | 無   | 無   | 無     | 無   | 無   |

- (1) : ヘキサフルオロプロピレンービニリデンフロライド共重合体 (ダイキン工業社製ダイエルG801)
- (2) : ヘキサフルオロプロピレンービニリデンフロライドーテトラフルオロエチレン共重合体 (ダイキン工業社製ダイエルG912)
- (3) : ヘキサフルオロプロピレンービニリデンフロライド共重合体 (デュボン社製バイトンE60C, ポリオール系架橋剤含有)
- (4) : 日本シリカ社製ニップシールVN3
- (5) : 日本アエロジル社製アエロジルR972
- (6) : 東海カーボン社製シーストGS
- (7) : 日本油脂社製パーブチルP
- (8) : デュボン社製ダイアックNo. 1
- (9) : 日本化成社製TAIC
- (10) : 協和化学社製カルビット
- (11) : 協和化学社製Ca(OH)<sub>2</sub>

【0017】上記のリングにつき、切断断面を倍率100倍の拡大鏡でボイドの有無を観察した。また、該リングにつきプラズマ照射試験を行い、プラズマ照射前後のシールの重量変化量および発塵の有無を調べた。発塵の有無は、プラズマ照射後のリングの表面を指先で軽く撫ぜ、指先に付着した異物を目視による観察し、指先に付着物が見られた場合には、発塵有、見られない場合は、発塵無とした。なお、プラズマ照射試験は以下の条

件下で行った。

プラズマ照射試験の条件

プラズマ照射雰囲気：酸素プラズマまたはCF<sub>4</sub> プラズマ

放電電力：150W

周波数：13.56MHz

圧力：40Pa

照射時間：3時間

【0018】（比較例1～3）表1で示す割合で添加する以外は、上記実施例と同様にしてOリングを作製し、実施例と同じ条件でプラズマ照射試験を行った。

【0019】

【効果】本発明における半導体製造装置用シールは、耐熱性、耐ガス透過性に優れている。また、酸素やCF<sub>4</sub>雰囲気下等でプラズマ照射されても優れた安定性を有するので、該シールから劣化によって発生する異物が半導体基板のシリコンウエハーに付着せず、異物付着による

不良半導体製品が激減する。また、従来、シールから発塵が多く交換が頻繁であったシールの代わりに本発明の半導体製造装置用シールを用いることで交換の頻度が少なくなり、メンテナンスが軽減する。さらには、シリコンゴム系のシールでは不向きであった高真空雰囲気下の半導体製造装置のシールとして適用することができ、これにより、耐ガス透過性が向上すると同時にシールの交換頻度が少なくなる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 0 8 L 27/18

C 0 8 L 27/18

27/20

27/20

H 0 1 L 21/3065

H 0 1 L 21/302

B

This Page Blank (uspto)